

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292790

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C01G 9/02

C08K 9/00

C09C 1/04

C09C 3/06

C09C 3/12

(21)Application number : 2002-095427

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : SHIMOHATA YUSUKE

MORII HIROKO

HAYASHI KAZUYUKI

## (54) RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having excellent mechanical strengths, light resistance and ageing resistance.

SOLUTION: This resin composition is characterized by containing composite particle powder which has an average particle diameter of 0.01 to 10.0  $\mu\text{m}$  and is prepared by coating the particle surfaces of zinc oxide particle powder with an organosilane compound or a polysiloxane produced from an alkoxysilane and then adhering carbon black to the coating film, wherein the carbon black is adhered in an amount of 1 to 100 pts.wt. per 100 pts.wt. of the zinc oxide particle powder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292790

(P2003-292790A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 G 0 4 7
C 0 1 G 9/02		C 0 1 G 9/02	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/00		C 0 8 K 9/00	4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/04		C 0 9 C 1/04	
3/06		3/06	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-95427 (P2002-95427)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(72) 発明者 下畑 祐介

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 森井 弘子

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 林 一之

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~10.0μmの複合粒子粉末であり、前記カーボンブラックの付着量が前記酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して1~100重量部である複合粒子粉末を含有する樹脂組成物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~10.0 $\mu$ mの複合粒子粉末であり、前記カーボンブラックの付着量が前記酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して1~100重量部である複合粒子粉末を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れた樹脂組成物を提供する。

【0002】

【従来の技術】従来より、酸化亜鉛（亜鉛華）及びカーボンブラックは、加硫促進剤あるいは補強剤として、ゴム及びプラスチック等の樹脂組成物に用いられている。

【0003】酸化亜鉛は、紫外線の光を吸収することから、紫外線遮断効果を有することが知られている。しかしながら、光酸化の触媒作用を有しており、樹脂組成物中の他の顔料の変退色を促進すると共に、樹脂組成物の老化を助長するという問題を有している。

【0004】カーボンブラックは、抗酸化剤としてポリエチレンの耐光性の向上に役立つことが知られている一方、粒子サイズが平均粒子径0.005~0.05 $\mu$ m程度の微粒子であるため、樹脂組成物中への分散が困難であり、また、かさ密度が0.1g/cm<sup>3</sup>程度とかさ高い粉末であるため、取り扱いが困難で、作業性が悪いという問題を有している。

【0005】そこで、補強剤等の添加剤が樹脂組成物中に均一に分散されていると共に、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れた樹脂組成物が強く求められている。

【0006】これまでに、表面活性の抑制を目的として、シリカ系物質等で被覆された酸化亜鉛等を配合した樹脂組成物（特開2000-319128号公報、特開2001-58821号公報）、粒子表面がポリシロキサン又はカップリング剤で被覆された酸化亜鉛粒子粉末（特開平7-187674号公報、特開平8-59890号公報等）等が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】補強剤等の添加剤が樹脂組成物中に均一に分散されていると共に、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れた樹脂組成物は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0008】即ち、前出特開2000-319218号公報、特開2001-11339号公報記載の酸化亜鉛は、粒子表面をシリカ及びアルキル変性シリカ等のシリカ系物質又はケイ酸亜鉛等で被覆したものであるが、表面活性を抑制する効果としては不十分であるため、これらを用いて得られた樹脂組成物は十分な耐老化性を有し

ていない。

【0009】また、前出特開平7-187674号公報、特開平8-59890号公報記載の酸化亜鉛は、粒子表面をメチルヒドロジェンポリシロキサン又はシランカップリング剤で被覆したものであるが、表面活性を抑制する効果としては不十分であるため、これらを用いて得られた樹脂組成物は十分な耐老化性を有していない。

【0010】なお、特開平11-323174号公報には、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物が被覆されており、該オルガノシラン化合物被覆にカーボンブラック微粒子粉末が付着している鉄系黒色複合粒子粉末が記載されているが、樹脂組成物中に配合した場合に補強効果が弱く、機械的強度に優れた樹脂組成物を得ることは困難である。

【0011】そこで、本発明は、補強剤等の添加剤が樹脂組成物中に均一に分散されていると共に、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れた樹脂組成物を提供することを技術的課題とする。

【0012】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0013】即ち、本発明は、酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に該被覆にカーボンブラックが付着している平均粒子径0.01~10.0 $\mu$ mの複合粒子粉末であり、前記カーボンブラックの付着量が前記酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して1~100重量部である複合粒子粉末を含有することを特徴とする樹脂組成物である。

【0014】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0015】本発明に係る樹脂組成物は、芯粒子である酸化亜鉛粒子の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサン被覆されていると共に該被覆にカーボンブラックが付着している複合粒子粉末を含有する。

【0016】先ず、本発明における複合粒子粉末について述べる。

【0017】本発明における酸化亜鉛粒子粉末の粒子形状は、球状、粒状、多面体状、針状、紡錘状、米粒状、フレーク状、鱗片状及び板状等のいずれの形状であってもよい。

【0018】酸化亜鉛粒子の粒子サイズは、平均粒子径が0.009~9.95 $\mu$ m、好ましくは0.014~7.45 $\mu$ m、より好ましくは0.019~4.95 $\mu$ mである。

【0019】平均粒子径が9.95 $\mu$ mを超える場合には、得られる複合粒子粉末が粗大粒子となり、これを配

合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下するため好ましくない。

【0020】酸化亜鉛粒子粉末のBET比表面積値は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積値が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、酸化亜鉛粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られる複合粒子粉末もまた粗大粒子となり、これを配合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下するため好ましくない。得られる樹脂組成物の機械的強度を考慮すると、酸化亜鉛粒子粉末のBET比表面積値は、好ましくは $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。酸化亜鉛粒子の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンブラックによる均一な付着処理を考慮する

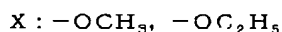
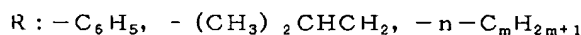
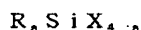
と、その上限値は $500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0021】酸化亜鉛粒子の耐光性は、後述する評価方法により、 $\Delta E^*$  値の下限値は通常5.0を超え、上限値は12.0、好ましくは11.0、より好ましくは10.0である。

【0022】本発明における被覆物は、化1で表わされるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物、並びに、化2で表わされるポリシロキサン、化3で表わされる変成ポリシロキサン、化4で表わされる末端変成ポリシロキサン又はこれらの混合物である。

【0023】

【化1】



$m : 1 \sim 18$ の整数

$a : 0 \sim 3$ の整数

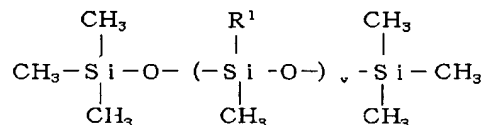
【0024】アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0025】酸化亜鉛粒子の粒子表面へのカーボンブラックの付着強度を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物がより好ましく、最も好ましくはメチルトリエトキシシラン、

メチルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物である。

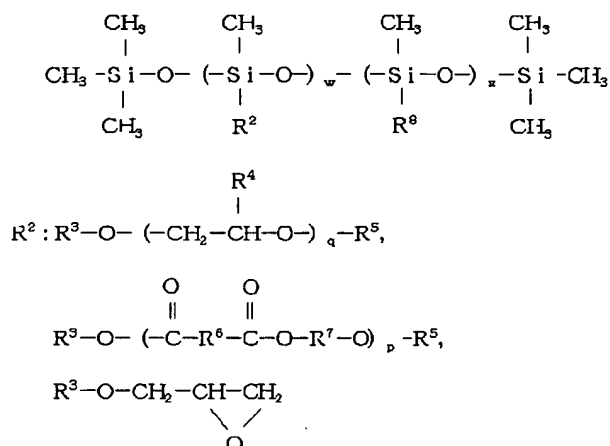
【0026】

【化2】



【0027】

【化3】



$\text{R}^3, \text{R}^6, \text{R}^7 : -(\text{CH}_2)_1 -$

( $\text{R}^3, \text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^4, \text{R}^8 : -(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$

$\text{R}^5 : \text{OH}, \text{COOH}, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C}=\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$

$l : 1 \sim 15$

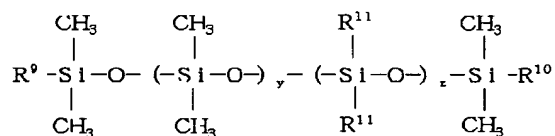
$m, n : 0 \sim 15$

$w : 1 \sim 50$

$x : 1 \sim 300$

【0028】

【化4】



$\text{R}^9, \text{R}^{10} : -\text{OH}, \text{R}^{12}\text{OH}, \text{R}^{13}\text{COOH}$

( $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^{11} : -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13} : -(\text{CH}_2)_p -$

$p : 1 \sim 15$

$y : 1 \sim 200$

$z : 0 \sim 100$

【0029】酸化亜鉛粒子の粒子表面へのカーボンブラックの付着強度を考慮すると、メチルヒドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0030】アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンの被覆量は、オルガノシラン化合物被覆酸化亜鉛粒子粉末、又は、ポリシロキサン被覆酸化亜鉛粒子粉末に対してSi換算で0.02～

5.0重量%であることが好ましく、より好ましくは0.03～4.0重量%であり、更に好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0031】0.02重量%未満の場合には、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して1重量部以上のカーボンブラックを付着させることが困難である。5.0重量%を超える場合には、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対してカーボンブラックを1～100重量部付着させることができるため、必要以上に被覆する意味がない。

【0032】本発明におけるカーボンブラックは、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックを用いることができる。

【0033】カーボンブラックの付着量は、酸化亜鉛粒子100重量部に対して1~100重量部である。

【0034】1重量部未満の場合には、酸化亜鉛粒子の表面活性を抑制することができないため、これを配合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下する。100重量部を超える場合には、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介してカーボンブラックを酸化亜鉛粒子の粒子表面に付着させるために非常に大きな機械的せん断力が必要となり、工業的に不利となる。

【0035】本発明における複合粒子粉末の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子である酸化亜鉛粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有している。

【0036】即ち、本発明における複合粒子粉末は、平均粒子径が0.01~10.0 $\mu$ m、好ましくは、0.015~7.5 $\mu$ m、より好ましくは0.02~5.0 $\mu$ mである。

【0037】本発明における複合粒子粉末の平均粒子径が10.0 $\mu$ mを超える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、これを配合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下する。平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満の場合には、樹脂組成物中への分散が困難となる場合がある。

【0038】本発明における複合粒子粉末のBET比表面積値は1.0~500m<sup>2</sup>/gが好ましく、より好ましくは1.5~400m<sup>2</sup>/g、更により好ましくは2.0~300m<sup>2</sup>/gである。BET比表面積値が1.0m<sup>2</sup>/g未満の場合には、粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、これを配合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下する。

【0039】本発明における複合粒子粉末のカーボンブラックの脱離率は20%以下が好ましく、より好ましくは15%以下である。カーボンブラックの脱離率が20%を超える場合には、脱離したカーボンブラックにより樹脂組成物中での均一な分散が阻害されるため、得られる樹脂組成物は機械的強度が低下する。

【0040】本発明における複合粒子粉末の耐光性は、後述する評価方法において、 $\Delta E^*$  値で5.0以下が好ましく、より好ましくは4.0以下である。

【0041】本発明における複合粒子粉末の安息角は、45°以下が好ましく、より好ましくは40°以下である。

【0042】本発明における複合粒子粉末の表面活性度は、後述する評価方法により2%以下が好ましく、より好ましくは1.5%以下である。

【0043】次に、本発明に係る樹脂組成物について述

べる。

【0044】本発明に係る樹脂組成物の目視観察による分散状態は、後出評価法による4又は5、好ましくは5であり、樹脂組成物の耐光性 $\Delta E^*$  値は5.0以下、好ましくは4.0以下であり、引張り強度は5.0 $\times 10^6$  Pa以上、好ましくは1.0 $\times 10^7$  Pa以上であり、耐老化性は190℃で30分間加熱した際の変色部分の割合が5%以下、好ましくは0%であり、60分間加熱した際の変色部分の割合が10%以下、好ましくは5%以下であり、120分間加熱した際の変色部分の割合が15%以下、好ましくは10%以下である。

【0045】本発明に係る樹脂組成物中における複合粒子粉末の配合割合は、樹脂100重量部に対して0.01~200重量部の範囲で使用することができ、樹脂組成物のハンドリングを考慮すれば、好ましくは0.05~150重量部、更に好ましくは0.1~100重量部である。

【0046】本発明に係る樹脂組成物における構成基材としては、複合粒子粉末と周知の熱可塑性樹脂とともに、必要により、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、各種安定剤等の添加剤が配合される。

【0047】樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルペンテン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-EPDM-スチレン共重合体、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ロジン・エステル、ロジン、天然ゴム、合成ゴム等を用いることができる。

【0048】添加剤の量は、複合粒子粉末と添加剤との総量が樹脂に対して50重量%以下であればよい。添加剤と複合粒子粉末の含有量の総量が50重量%を超える場合には、成形性が低下する。

【0049】本発明に係る樹脂組成物は、樹脂原料と複合粒子粉末をあらかじめよく混合し、次に、混練機もしくは押出機を用いて加熱下で強いせん断作用を加えて、複合粒子粉末の凝集体を破壊し、樹脂組成物中に複合粒子粉末を均一に分散させた後、目的に応じた形状に成形加工して使用する。

【0050】次に、本発明における複合粒子粉末の製造法について述べる。

【0051】本発明における複合粒子粉末は、酸化亜鉛粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとを混合し、酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面をアルコキシシラン又はポリシロキサンによって被覆し、次いで、アルコキ

シシラン又はポリシロキサンによって被覆された酸化亜鉛粒子粉末とカーボンブラックを混合することによって得ることができる。

【0052】酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆は、酸化亜鉛粒子粉末とアルコキシシランの溶液又はポリシロキサンとを機械的に混合撹拌したり、酸化亜鉛粒子粉末にアルコキシシランの溶液又はポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合撹拌すればよい。添加したアルコキシシラン又はポリシロキサンは、ほぼ全量が酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0053】なお、被覆されたアルコキシシランは、その一部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においてもその後のカーボンブラックの付着に影響することはない。

【0054】アルコキシシラン又はポリシロキサンを均一に酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面に被覆するためには、酸化亜鉛粒子粉末の凝集をあらかじめ粉砕機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0055】酸化亜鉛粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合撹拌、カーボンブラックと粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンが被覆されている酸化亜鉛粒子粉末との混合撹拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができ、ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0056】前記ホイール型混練機としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。前記ボール型混練機としては、振動ミル等がある。前記ブレード型混練機としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウターミキサー等がある。前記ロール型混練機としては、エクストルーダー等がある。

【0057】酸化亜鉛粒子粉末とアルコキシシラン又はポリシロキサンとの混合撹拌時における条件は、酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$  ( $2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$ )、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$  ( $10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$ )、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$  ( $15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$ )、処理時間は5分～24時間、好ましくは10分～20時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、撹拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、

好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0058】アルコキシシラン又はポリシロキサンの添加量は、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して0.15～45重量部が好ましい。0.15～45重量部の添加量により、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対してカーボンブラックを1～100重量部付着させることができる。

【0059】酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンを被覆した後、カーボンブラックを添加し、混合撹拌してアルコキシシラン又はポリシロキサン被覆にカーボンブラックを付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0060】カーボンブラックは、少量ずつを時間をかけながら、殊に5分～24時間、好ましくは5分～20時間程度をかけて添加するか、若しくは、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して5～25重量部のカーボンブラックを、所望の添加量となるまで分割して添加することが好ましい。

【0061】混合撹拌時における条件は、カーボンブラックが均一に付着するように、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$  ( $2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$ )、好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$  ( $10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$ )、より好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$  ( $15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$ )、処理時間は5分～24時間、好ましくは10分～20時間の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、撹拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0062】カーボンブラックの添加量は、酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して1～100重量部であり、好ましくは3～95重量部、より好ましくは5～90重量部である。

【0063】カーボンブラックの添加量が1重量部未満の場合には、酸化亜鉛粒子の表面活性を抑制することができないため、これを配合して得られた樹脂組成物は機械的強度が低下する。100重量部を超える場合には、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介してカーボンブラックを酸化亜鉛粒子の粒子表面に付着させるために非常に大きな機械的せん断力が必要となり、工業的に不利となる。

【0064】乾燥乃至加熱処理を行う場合の加熱温度は、通常 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、加熱時間は、10分～12時間が好ましく、30分～3時間がより好ましい。

【0065】なお、アルコキシシランを用いた場合には、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物となって被覆されている。



## 【0066】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0067】粒子の平均粒子径は、いずれも電子顕微鏡写真に示される粒子350個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0068】比表面積値は、BET法により測定した値で示した。

【0069】複合粒子粉末のアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンに含有されるSi量のそれぞれは「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

【0070】複合粒子粉末に付着しているカーボンブラックの被覆量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」(株式会社堀場製作所製)を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0071】複合粒子粉末に付着しているカーボンブラックの脱離率(%)は、下記の方法により求めた値で示した。カーボンブラックの脱離率が0%に近いほど、複合粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離量が少ないことを示す。

【0072】被測定粒子粉末3gとエタノール40mlを50mlの沈降管に入れ、20分間超音波分散を行った後、120分間静置し、比重差によって被測定粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。次いで、分離した被測定粒子粉末に再度エタノール40mlを加え、更に、20分間超音波分散を行った後、120分間静置し、比重差によって被測定粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。この被測定粒子粉末を100℃で1時間乾燥させ、前述の「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」(株式会社堀場製作所製)を用いて炭素量を測定し、下記式に従って求めた値をカーボンブラックの脱離率(%)とした。

## 【0073】

【数1】カーボンブラックの脱離率(%) =  $\{(W_a - W_e) / W_a\} \times 100$

W<sub>a</sub>: 複合粒子粉末のカーボンブラック付着量

W<sub>e</sub>: 脱離テスト後の複合粒子粉末のカーボンブラック付着量

【0074】複合粒子粉末の安息角(°)は、「パウダテスト」(ホソカワミクロン株式会社製)を用いて測定を行った。安息角が小さいほど複合粒子粉末の流動性が優れていることを示す。

【0075】複合粒子粉末の表面活性度は、下記に示した残存溶剤量を測定することによって評価した。

【0076】まず、試料粉末1gと溶剤(MEK)10gを秤り取り、3時間浸漬した後、24時間風乾し、更に、60℃で24時間乾燥し、乾燥後の試料粉末のカーボン量を「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-22

00型」(株式会社堀場製作所製)を用いて測定し、残存カーボン量を定量して求めた。残存カーボン量が少ないほど溶剤の残存が少なく、粉体の表面活性が抑制されていることを示す。

【0077】酸化亜鉛粒子粉末、カーボンブラック及び複合粒子粉末の耐光性は、後述する方法に従って作製した原色エナメルを、冷間圧延鋼板(0.8mm×70mm×150mm)(JIS G-3141)に150μmの厚みで塗布、乾燥して塗膜を形成し、得られた測定用塗布片の半分を金属製フォイルで覆い、「アイ スーパーUVテスター」(SUV-W13(岩崎電気株式会社製))を用いて、紫外線を照射強度100mW/cm<sup>2</sup>で6時間連続照射した後、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分と紫外線照射した部分との色相(L\*値、a\*値、b\*値)をそれぞれ測定し、紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、下記数2に従って算出したΔE\*値によって示した。

## 【0078】

【数2】ΔE\*値 =  $\{(\Delta L^* \text{値})^2 + (\Delta a^* \text{値})^2 + (\Delta b^* \text{値})^2\}^{1/2}$

ΔL\*値: 比較する試料の紫外線照射有無のL\*値の差

Δa\*値: 比較する試料の紫外線照射有無のa\*値の差

Δb\*値: 比較する試料の紫外線照射有無のb\*値の差

【0079】原色エナメルの作製: 上記試料粉末10gとアミノアルキッド樹脂16g及びシンナー6gとを配合して3mmφガラスビーズ90gと共に140mlのガラスビンに添加し、次いで、ペイントシェーカーで45分間混合分散した後、アミノアルキッド樹脂50gを追加し、更に5分間ペイントシェーカーで分散させて、原色エナメルを作製した。

【0080】また、樹脂組成物の耐光性は、後述する方法によって作製した樹脂プレートの半分を金属製フォイルで覆い、「アイ スーパーUVテスター」(SUV-W13(岩崎電気株式会社製))を用いて、紫外線を照射強度100mW/cm<sup>2</sup>で6時間連続照射した後、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分と紫外線照射した部分との色相(L\*値、a\*値、b\*値)をそれぞれ測定し、紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、前記数2に従って算出したΔE\*値によって示した。

【0081】複合粒子粉末の樹脂組成物への分散性は、得られた着色樹脂プレート表面における未分散の凝集粒子の個数を目視により判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良いことを示す。

5: 未分散物認められず、

4: 1cm<sup>2</sup> 当たり1個以上5個未満、

3: 1 cm<sup>2</sup> 当たり5個以上10個未満、  
 2: 1 cm<sup>2</sup> 当たり10個以上50個未満、  
 1: 1 cm<sup>2</sup> 当たり50個以上。

【0082】樹脂組成物の引張り強度は、JIS K7113に従って、1号試験片を作製して測定した。

【0083】耐老化性は、複合粒子粉末を練り込んだ着色樹脂プレート（縦1.5 cm×横1.5 cm×厚み1 mm）を190℃で加熱したときに、変色して樹脂が劣化した部分の面積Sと加熱前の着色プレートの表面積S<sub>0</sub>（1.5×1.5=2.25 cm<sup>2</sup>）との比S/S<sub>0</sub>を5%刻みで定量することにより求めた。

【0084】即ち、(S/S<sub>0</sub>)×100が0%のときは劣化が無い状態を示し、(S/S<sub>0</sub>)×100が100%のときは樹脂が完全に劣化した状態を示す。

【0085】＜複合粒子粉末の製造＞酸化亜鉛粒子粉末（粒子形状：粒状、平均粒子径1.012 μm、BET比表面積値3.3 m<sup>2</sup>/g、耐光性ΔE\*値5.24）11.0 kgをエッジランナー「MPUV-2型」（製品名、株式会社松本鋳造鉄工所製）に投入し、294 N/cm（30 Kg/cm）で30分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0086】次に、メチルトリエトキシシラン（商品名：TSL8123：GE東芝シリコン株式会社製）110 gを200 mlのエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを移動させながら上記酸化亜鉛粒子粉末に添加し、588 N/cm（60 Kg/cm）の線荷重で30分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22 rpmで行った。

【0087】次に、黒色顔料A（種類：カーボンブラック、粒子形状：粒状、平均粒子径0.02 μm、BET比表面積値134.0 m<sup>2</sup>/g、耐光性ΔE\*値12.65）1.650 gを、エッジランナーを移動させながら10分間かけて添加し、更に392 N/cm（40 Kg/cm）の線荷重で20分間、混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆の上にカーボンブラックを付着させた後、乾燥機を用いて105℃で60分間加熱処理を行い、複合粒子粉末を得た。なお、このときの攪拌速度は22 rpmで行った。

【0088】得られた複合粒子粉末は、平均粒子径が1.015 μmの粒状粒子粉末であった。BET比表面積値は12.5 m<sup>2</sup>/g、安息角は37°、表面活性度は0.82、耐光性ΔE\*値は2.09であり、カーボンブラックの脱離率は7.4%であった。メチルトリエトキシシランから生成したオルガノシラン化合物の被覆量はSi換算で0.15重量%であり、付着しているカーボンブラックの量は、C換算で12.99重量%（酸化亜鉛粒子粉末100重量部に対して15重量部に相当する）であった。

【0089】電子顕微鏡写真観察の結果、黒色顔料Aが

ほとんど認められないことから、黒色顔料Aのほぼ全量がメチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆に付着していることが認められた。

【0090】＜樹脂組成物の製造＞前記複合粒子粉末2.0 gとポリ塩化ビニル樹脂粉末103EP8D（日本ゼオン株式会社製）47.5 gとを秤量し、これらを100 mlポリビーカーに入れ、スパチュラでよく混合して混合粉末を得た。

【0091】得られた混合粉末にステアリン酸カルシウムを0.5 g加えて混合し、160℃に加熱した熱間ロールのクリアランスを0.2 mmに設定した後、前記混合粉末を少しずつロールにて練り込んで樹脂組成物が一体となるまで混練を続けた後、樹脂組成物をロールから剥離して着色樹脂プレート原料として用いた。

【0092】次に、表面研磨されたステンレス板の間に上記樹脂組成物を挟んで180℃に加熱したホットプレス内に入れ、98,000 kPa（1トン/cm<sup>2</sup>）の圧力で加圧成形して厚さ1 mmの着色樹脂プレートを得た。得られた着色樹脂プレートの分散状態は5であり、耐光性はΔE\*値で2.31、引張り強度1.4×10<sup>7</sup> Pa、190℃で加熱した時の変色した部分の割合は、30分間加熱した場合0%、60分間加熱した場合0%、120分間加熱した場合5%以下であった。

【0093】

【作用】本発明において最も重要な点は、酸化亜鉛粒子粉末の粒子表面がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンによって被覆されていると共に、該被覆にカーボンブラックが付着している複合粒子粉末を配合した樹脂組成物は、機械的強度、耐光性及び耐老化性に優れるという事実である。

【0094】本発明に係る樹脂組成物の耐光性が優れる理由としては、樹脂組成物中に配合する充填材として、紫外線吸収能を有する酸化亜鉛粒子粉末とカーボンブラックからなる複合粒子粉末を用いたことによるものと考えている。

【0095】本発明に係る樹脂組成物の耐老化性が優れる理由として、本発明者は、次のように考えている。通常、加硫促進剤として樹脂組成物中に配合されている酸化亜鉛粒子粉末は、光酸化の触媒作用を有しているため、表面活性が高く、樹脂の老化を助長するが、本発明に係る樹脂組成物に配合されている複合粒子粉末は、酸化亜鉛粒子の粒子表面に抗酸化剤としての機能を有するカーボンブラックをアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介して付着させているため、酸化亜鉛粒子の表面活性を低減させ、その結果、樹脂の劣化を抑制できたものと考えている。

【0096】また、本発明に係る樹脂組成物の機械的強度が優れている理由として、本発明者は次のように考えている。一般に、補強剤として樹脂組成物中に配合されているカーボンブラックは、微粒子であることに起因し

て通常は凝集体として挙動するため、樹脂組成物中での分散性が悪く、十分な補強効果を得られないが、本発明の樹脂組成物に配合されている複合粒子粉末は、比較的分散の容易な酸化亜鉛粒子の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを介してカーボンブラックを付着させているため、樹脂組成物中での分散が容易であると共に、酸化亜鉛粒子の粒子表面に付着しているカーボンブラックによって粒子表面に凹凸が生じ、その結果、複合粒子相互間の面接触が抑制されることにより、樹脂組成物中での分散性が

向上し、効果的に補強効果を発揮できたものと考えている。

【0097】

【実施例】次に、実施例及び比較例を示す。

【0098】芯粒子1～3：芯粒子粉末として表1に示す特性を有する酸化亜鉛粒子粉末及びヘマタイト粒子粉末を用意した。

【0099】

【表1】

芯粒子 の種類	芯粒子粉末の特性				
	種類	形状	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	耐光性 $\Delta E^*$ 値 (-)
芯粒子1	酸化亜鉛	粒状	0.183	18.3	5.86
＃2	＃	＃	0.321	3.2	5.16
＃3	ヘマタイト	＃	0.383	1.6	6.52

【0100】黒色顔料：黒色顔料として表2に示す諸特性を有するカーボンブラック及びアニリンブラックを用意した。

【0101】

【表2】

黒色顔料	黒色顔料の特性				
	種類	粒子 形状	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	耐光性 $\Delta E^*$ 値 (-)
A	カーボンブラック	粒状	0.02	134.0	12.65
B	アニリンブラック	棒状	0.31	56.8	15.21

【0102】複合粒子1～8：芯粒子の種類、アルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆工程における添加物の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、黒色顔料の付着工程における黒色顔料の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間を種々変化した以外は、前記発明の実施の形態と同様にして複合

粒子粉末を得た。

【0103】このときの製造条件を表3に、得られた複合粒子粉末の諸特性を表4に示す。

【0104】

【表3】

複合粒子	芯粒子の種類	複合顔料の製造									
		糊剤による被覆工程					黒色顔料の付着工程				
		添加物		ニジランナー処理			黒色顔料		エッジランナー処理		付着量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	線荷重 (Kg/cm)	時間 (min)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	線荷重 (Kg/cm)	
複合粒子1	芯粒子1	メチルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	A	50.0	588	60	33.19
" 2	" 1	メチルヘキサメチルシロキサン	0.5	588	60	20	A	10.0	588	60	9.02
" 3	" 2	フェニルトリエトキシシラン	1.0	392	40	20	A	5.0	392	40	4.68
" 4	" 3	メチルトリエトキシシラン	2.0	588	60	20	A	10.0	588	60	9.04
" 5	" 1	メチルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	B	10.0	588	60	7.41
" 6	" 1	---	---	---	---	---	A	10.0	588	60	9.00
" 7	" 1	メチルトリエトキシシラン	1.0	588	60	20	---	---	---	---	---

【0105】

【表4】

複合粒子	複合粒子粉末の特性					
	平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	安息角 ( $^\circ$ )	表面 活性度 (%)	耐光性 $\Delta E^*$ 値 (-)	カーボンブラック の脱離率 (%)
複合粒子1	0.185	15.3	36	0.65	1.90	8.6
＃2	0.183	14.6	37	0.74	2.02	7.4
＃3	0.321	3.6	38	0.82	2.16	5.9
＃4	0.383	3.1	39	0.98	2.20	7.0
＃5	0.183	16.3	39	2.23	2.18	8.2
＃6	0.183	24.5	48	2.18	5.65	64.6
＃7	0.183	18.6	49	2.59	5.74	---

## 【0106】＜樹脂組成物＞

実施例1～3、比較例1～7：充填剤の種類を複合粒子粉末、芯粒子、黒色顔料に種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして樹脂組成物を得た。

【0107】このときの製造条件及び得られた樹脂組成物の諸特性を表5に示す。

## 【0108】

【表5】

実施例 及び 比較例	樹脂組成物 の製造 の種類	樹脂組成物の特性					
		分散 状態 (-)	耐光性 $\Delta E^*$ 値 (-)	引張り 強度 (Pa)	190℃で加熱した場合に劣 化変色した部分の面積割合 (%)		
					30分	60分	120分
実施例1	複合粒子1	5	2.08	$17.8 \times 10^6$	0	0	0
＃2	＃2	5	2.24	$12.6 \times 10^6$	0	0	5
＃3	＃3	5	2.36	$11.5 \times 10^6$	0	5	10
比較例1	芯粒子1	2	6.13	$2.4 \times 10^6$	10	15	25
＃2	＃2	2	5.35	$2.6 \times 10^6$	10	15	20
＃3	黒色顔料A	1	8.44	$4.1 \times 10^6$	0	0	5
＃4	複合粒子4	4	2.48	$1.3 \times 10^6$	0	5	10
＃5	＃5	4	2.39	$3.2 \times 10^6$	10	15	25
＃6	＃6	1	5.81	$3.0 \times 10^6$	10	15	25
＃7	＃7	2	5.92	$2.7 \times 10^6$	5	15	20

## 【0109】

【発明の効果】本発明に係る複合粒子粉末を含有する樹

脂組成物は、優れた機械的強度、耐光性及び耐老化性を有する樹脂組成物として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

C 0 9 C 3/12

C 0 9 C 3/12

Fターム(参考) 4G047 AA02 AB04 AC03 AD03

4J002 AC001 AC011 AF021 BB031

BB121 BB171 BB181 BC031

BC041 BC071 BG031 BH011

BN131 BN151 CB001 CC031

CD001 CF001 CF061 CF071

CG011 CK021 CL001 CP031

DA036 DE106 FB076 FB086

GT00

4J037 AA11 CA02 CB23 CC28 DD05

FF17 FF22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**